

10 / 529758

30 MAR 2005

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年11月 8日

出願番号  
Application Number: 特願2002-324959  
[ST. 10/C]: [JP2002-324959]

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

PCT

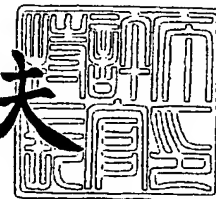
出願人  
Applicant(s): 帝人株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3090309

【書類名】 特許願

【整理番号】 P36391

【提出日】 平成14年11月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 9/14

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 櫻井 博志

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 伴 哲夫

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 平田 滋己

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 大森 智

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 佐脇 透

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研  
究センター内

【氏名】 松村 俊一

## 【発明者】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100077263

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素繊維の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂100重量部と炭素前駆体有機化合物（A）1～50重量部との樹脂組成物から、1）フィルム状成型体の炭素繊維前駆体（B）製造する工程、2）次いで、炭素繊維前駆体（B）に含まれる炭素前駆体有機化合物（A）を安定化处理し炭素繊維安定化前駆体（C）を製造する工程、3）次いで、炭素繊維安定化前駆体（C）に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程、4）次いで、熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体（D）を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程からなる炭素繊維の製造方法。

【請求項2】 樹脂組成物からフィルム状成型体の炭素繊維前駆体（B）製造する工程において、100～400℃にて1～100000s<sup>-1</sup>のせん断を付与することを特徴とする請求項1記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項3】 フィルム状成型体の炭素繊維前駆体（B）を100～400℃にて延伸することを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項4】 フィルム状成型体の炭素繊維前駆体（B）の厚みが0.1～500μmであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項5】 熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）とから樹脂組成物を製造する際、100℃以上400℃未満の温度で熔融混練することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項6】 熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）とから樹脂組成物を製造する際、酸素ガス含有量10%未満で熔融混練することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項7】 熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）からなる樹脂組成物において、炭素前駆体有機化合物（A）の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01～50μmであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の炭素繊維

維の製造方法。

【請求項 8】 熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物 (A) からなる樹脂組成物において、この樹脂組成物を 300℃で 3 分保持後、炭素前駆体有機化合物 (A) の熱可塑性樹脂中への分散径が 0.01~50  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1~7 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 9】 炭素前駆体有機化合物 (A) がピッチ、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 1~8 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 10】 炭素前駆体有機化合物 (A) がメソフェースピッチ、ポリアクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1~9 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 11】 熱可塑性樹脂の TGA 測定による 500℃での重量減少率が 90%以上であり、かつガラス転移点が 250℃以下であることを特徴とする請求項 1~10 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 12】 熱可塑性樹脂がポリエチレンであることを特徴とする請求項 1~11 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 13】 フィルム状成型体の炭素繊維前駆体 (B) を酸素および/または沃素ガスを含むガスと接触させる事により安定化された炭素繊維安定化前駆体 (C) を得る事を特徴とする請求項 1~12 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 14】 熱可塑性樹脂 100 重量部とピッチ、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物 (A) 1~50 重量部との樹脂組成物に、せん断を付与してフィルム状成型体を作成後、成型体に含まれる炭素繊維前駆体 (B) を安定化、次に熱可塑性樹脂を除去して炭素化もしくは黒鉛化することで得られる繊維径 0.001  $\mu\text{m}$ ~5  $\mu\text{m}$  の炭素繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は熱可塑性樹脂および炭素前駆体有機化合物より炭素繊維、より好ましくは極細炭素繊維を得る方法に関する。具体的には、熱可塑性樹脂および炭素前駆体有機化合物から、フィルム状成型体を経て繊維径 $0.001\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の炭素繊維を製造する方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

炭素繊維は高強度、高弾性率、高導電性、軽量等の優れた特性を有していることから、高性能複合材料のフィラーとして使用されている。その用途としては従来からの機械的強度向上を目的とした補強用フィラーに留まらず、炭素材料に備わった高導電性を生かし電磁波シールド材、静電防止材用の導電性樹脂フィラーとして、あるいは樹脂への静電塗料のためのフィラーとしての用途が期待されてきている。また炭素材料としての化学的安定性、熱的安定性と微細構造との特徴を生かし、フラットディスプレイ等の電界電子放出材料としての用途も期待されている。

## 【0003】

このような、高性能複合材料用としての炭素繊維の製造法として、1) 気相法を用いた炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber; 以下VGCFと略す) 製造方法、2) 樹脂組成物の溶融紡糸から製造する方法の2つが報告されている。

## 【0004】

気相法を用いた具体的な製造法としては、たとえばベンゼン等の有機化合物を原料とし、触媒としてフェロセン等の有機遷移金属化合物をキャリアーガスとともに高温の反応炉に導入し、基盤上に生成させる方法 (例えば、特許文献1参照。)、浮遊状態でVGCFを生成させる方法 (例えば、特許文献2参照。)、あるいは反応炉壁に成長させる方法 (例えば、特許文献3参照。) 等が開示されている。しかし、これらの方法で得られる炭素繊維は分岐が多く、補強用フィラー

【0002】 324959 ページ 4  
としては性能が非常に低いといった問題点があった。

【0005】

一方、樹脂組成物の溶融紡糸から炭素繊維を製造する方法としては、フェノール樹脂とポリエチレンの複合繊維から極細炭素繊維を製造する方法が報告されている。(例えば、特許文献4参照。)該方法の場合、分岐構造の少ない炭素繊維が得られる可能性があるものの、生産性向上のために紡糸速度を早くすると、断糸する等の問題点があった。また、フェノール樹脂は完全非晶であるため、配向を形成しにくく、且つ難黒鉛化性化合物であるため得られる極細炭素繊維の強度、弾性率の発現は期待できない等の問題点があった。

【0006】

【特許文献1】

特開昭60-27700号公報 第2-3頁

【0007】

【特許文献2】

特開昭60-54998号公報 第1-2頁

【0008】

【特許文献3】

特許第2778434号公報 第1-2頁

【0009】

【特許文献4】

特開2001-73226号公報 第3-4頁

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、分岐構造が少なくかつ高強度・高弾性率の炭素繊維を効率的かつ安価に製造する方法を提供することにある。より具体的には、繊維径0.001 $\mu$ m~5 $\mu$ mの極細炭素繊維を提供する事にある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の炭素繊維は、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)との樹脂組

成物から、(1) フィルム状成型体の炭素繊維前駆体 (B) を製造する工程、(2) 次いで、炭素繊維前駆体 (B) に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化処理し炭素繊維安定化前駆体 (C) を製造する工程、(3) 次いで、炭素繊維安定化前駆体 (C) に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程、(4) 次いで、熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体 (D) を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程により製造される。

#### 【0012】

具体的には、熱可塑性樹脂 100 重量部とピッチ、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物 (A) 1~50 重量部を 100℃以上 400℃未満の温度、酸素ガス含有量 10%未満の条件で熔融混練することにより、炭素前駆体有機化合物 (A) の熱可塑性樹脂中への分散径が 0.01~50  $\mu\text{m}$  である樹脂組成物が製造される。この樹脂組成物に 1~100000  $\text{s}^{-1}$  のせん断を付与することで、炭素前駆体有機化合物 (A) が引き伸ばされ、フィルム状成型体の炭素繊維前駆体 (B) が製造される。次に、このフィルム状成型体を酸素および／または沃素ガスを含むガスと接触させる事で安定化された炭素繊維安定化前駆体 (C) を製造し、炭素繊維安定化前駆体 (C) に含まれる熱可塑性樹脂を除去、次いで熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体 (D) を炭素化もしくは黒鉛化することで、好適に目的とする炭素繊維を製造することができる。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を (1) 熱可塑性樹脂、(2) 炭素前駆体有機化合物 (A)、(3) 樹脂組成物の製造、(4) 樹脂組成物から炭素繊維を製造する方法 (5) 炭素繊維の順に詳細に説明する。

#### 【0014】

##### (熱可塑性樹脂)

本発明の炭素繊維は、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物 (A) との樹脂組成物から製造される。本発明で使用する熱可塑性樹脂としては、炭素繊維安定化



前駆体 (B) 製造後容易に除去されうるといふ点から、TGA測定による空気下、5-0-0℃での重量減少率が90%以上である熱可塑性樹脂が好ましく使用される。本発明に用いられる熱可塑性樹脂は炭素前駆体有機化合物 (A) と容易に熔融混練および熔融紡糸できるといふ点からガラス転移点が250℃以下である熱可塑性樹脂が好ましく使用される。また、本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、酸素、沃素等のガス透過性が高く、有機溶剤への溶解性の比較的高い非晶性の熱可塑性樹脂である事が好ましい。ガス透過性は炭素繊維前駆体 (B) 中の炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化させるために重要なパラメーターであり、有機溶剤への溶解性は熱可塑性樹脂が容易に除去されうるといふ点から重要なパラメーターである。

#### 【0015】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂として例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のポリアクリレート系ポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルカーボネート、ポリサルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等が好ましく使用しうる。これらの中でもガス透過性が高く、容易に熱分解しうるポリオレフィン系、特にポリエチレンがより好ましく使用しうる。本発明に係るポリエチレンとしては、高圧法低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのエチレンの単独重合体またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体；エチレン・酢酸ビニル共重合体などのエチレンと他のビニル系単量体との共重合体等が挙げられる。エチレンと共重合される $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。他のビニル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステル；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル等の(メタ)アクリル酸およびそのアルキルエステルなどが挙げられる。

#### 【0016】

(炭素前駆体有機化合物)

本発明に用いられる炭素前駆体有機化合物 (A) は1000℃以上の高温化で

給付しやすく、本発明の目的を満足させるものであれば特に限定されない。本発明に用いられる炭素前駆体有機化合物 (A) として具体的にはレーヨン (セルロース)、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリ $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類等が挙げられ、これらの中でピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミドが好ましく、ピッチがさらに好ましい。またピッチの中でも一般的に高強度、高弾性率の期待されるメソフェーズピッチが好ましい。なお、メソフェーズピッチとは溶融状態において光学的異方性相 (液晶相) を形成する化合物を指す。メソフェーズピッチの原料としては石炭や石油の蒸留残渣を使用してもよく、有機化合物を使用しても良いが、安定化や炭素化もしくは黒鉛化のしやすさから、ナフタレン等の芳香族炭化水素を原料としたメソフェーズピッチが好ましい。上記炭素前駆体有機化合物 (A) は熱可塑性樹脂 100 重量部に対し 1~50 重量部、好ましくは 5~40 重量部を使用しうる。炭素前駆体有機化合物 (A) の使用量が 50 重量部以上であると所望の分散径を有する炭素繊維前駆体が得られず、1 重量部以下であると目的とする極細炭素繊維を安価に製造する事ができない等の問題が生じるため好ましくない。

#### 【0017】

##### (樹脂組成物の製造)

本発明の炭素繊維は、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物 (A) との樹脂組成物から製造される。この樹脂組成物は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して炭素前駆体有機化合物 (A) を 1~50 重量部、好ましくは 5~40 重量部使用することで製造される。炭素前駆体有機化合物 (A) の使用量が 50 重量部以上であると所望の分散径を有する炭素繊維前駆体 (B) が得られず、1 重量部以下であると目的とする極細炭素繊維を安価に製造する事ができない等の問題が生じるため好ましくない。熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物 (A) とから樹脂組成物を製造する方法は溶融状態における混練が好ましい。熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物 (A) の溶融混練は公知のものを必要に応じて用いる事ができ、例えば一軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー等が挙げられる。これらの中で上記炭素前駆体有機化合物 (A) を熱可塑性樹脂に良好に

マイクロ分散させるという目的から、同方向三軸押出機が好ましく使用される。熔融混練温度としては100℃～400℃である。熔融混練温度が100℃未満の場合、炭素前駆体有機化合物（A）が熔融状態にならず、熱可塑性樹脂とのマイクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、400℃を超える場合、熱可塑性樹脂または炭素前駆体有機化合物（A）の分解が進行するためいずれも好ましくない。熔融混練温度のより好ましい範囲は150℃～350℃である。また、熔融混練の時間としては0.5～20分、好ましくは1～15分である。熔融混練の時間が0.5分未満の場合、炭素前駆体有機化合物（A）のマイクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、20分を超える場合、極細炭素繊維の生産性が著しく低下し好ましくない。熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）から熔融混練により樹脂組成物を製造するに際し、酸素ガス含有量10%未満で熔融混練することが必要である。本発明で使用する炭素前駆体有機化合物（A）は酸素と反応することで熔融混練時に変性不融化してしまい、熱可塑性樹脂中へのマイクロ分散を阻害することがある。このため、不活性ガスを流通させながら熔融混練を行い、できるだけ酸素ガス含有量を低下させることが好ましい。より好ましい熔融混練時の酸素ガス含有量は5%未満、さらには1%未満である。

#### 【0018】

上記の方法で得た樹脂組成物は、炭素前駆体有機化合物（A）の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01～50  $\mu\text{m}$ である必要がある。樹脂組成物中で炭素前駆体有機化合物（A）は島相を形成し、球状あるいは楕円状を形成する。ここで言う、分散径とは樹脂組成物中で炭素前駆体有機化合物（A）の球形の直径または楕円体の長軸径を意味する。

#### 【0019】

炭素前駆体有機化合物（A）の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01～50  $\mu\text{m}$ の範囲を逸脱すると、高性能複合材料用としての炭素繊維フィラーを製造することが困難となり好ましくない。炭素前駆体有機化合物（A）の分散径のより好ましい範囲は0.01～30  $\mu\text{m}$ である。また、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）からなる樹脂組成物を、300℃で3分保持した後、炭素前駆体有機化合物（A）の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01～50  $\mu\text{m}$ である必要が

ある。一般に、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物 (A) の熔融混練で得た樹脂組成物を、熔融状態で保持しておく時間と共に炭素前駆体有機化合物 (A) が凝集する。炭素前駆体有機化合物 (A) の凝集により、分散径が  $50\ \mu\text{m}$  を超えると、高性能複合材料用としての炭素繊維フィラーを製造することが困難となるため好ましくない。炭素前駆体有機化合物 (A) の凝集速度の程度は、使用する熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物 (A) の種類により変動するが、より好ましくは  $300^\circ\text{C}$  で 5 分、さらに好ましくは  $300^\circ\text{C}$  で 10 分以上  $0.01\sim 50\ \mu\text{m}$  の分散径を維持していることが好ましい。

#### 【0020】

(樹脂組成物から炭素繊維を製造する方法)

本発明の炭素繊維は、熱可塑性樹脂 100 重量部と炭素前駆体有機化合物 (A) 1~50 重量部との樹脂組成物から、1) フィルム状成型体の炭素繊維前駆体 (B) 製造する工程、2) 次いで、炭素繊維前駆体 (B) に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化处理し炭素繊維安定化前駆体 (C) を製造する工程、3) 次いで、炭素繊維安定化前駆体 (C) に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程、4) 次いで、熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体 (D) を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程により製造される。各工程について、以下に詳細に説明する。

#### 【0021】

(樹脂組成物からフィルム状成型体の炭素繊維前駆体 (B) を製造する工程)

本発明では熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物 (A) の熔融混練で得た樹脂組成物からフィルム状成型体の炭素繊維前駆体 (B) を製造する。樹脂組成物からフィルム状成型体を経由して炭素繊維を製造した場合、熔融紡糸に比べ著しく生産性が向上することが分かった。本発明では樹脂組成物にせん断あるいは伸長を付与することでからフィルム状の炭素繊維前駆体 (B) を得る。このため、例えば 2 枚の板に樹脂組成物を挟んでおき、片方の板を回転させることでせん断が付与されたフィルムを作成する方法、圧縮プレス機により樹脂組成物に急激に応力を加えてせん断が付与されたフィルムを作成する方法、回転ローラーによりせん断が付与されたフィルムを作成する方法などにより製造される。また、熔融状

態または軟化状態にあるフィルム状成型体を延伸することで、炭素前駆体有機化合物(A)が伸長されたフィルム状成型体の炭素繊維前駆体(B)を製造しても良い。これらの処理は、150℃～400℃、より好ましくは180℃～350℃で実施するのが好ましい。

#### 【0022】

ここでフィルム状成型体の炭素繊維前駆体(B)の厚みは1～500 $\mu$ mのものが好ましい。フィルム状成型体の厚みが500 $\mu$ mより厚い場合、炭素繊維前駆体(B)を酸素および／または沃素ガスを含むガスと接触させる事で炭素繊維安定化前駆体(C)を得る工程において、ガス浸透性が著しく低下するため、結果として炭素繊維安定化前駆体(C)を得るのに長時間を要し好ましくない。また、1 $\mu$ m未満であるとフィルム状成型体のハンドリングが難しいため好ましくない。なお、本発明の炭素繊維前駆体(B)は、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)の熔融混練で得た樹脂組成物にせん断あるいは伸長を付与することで、熱可塑性樹脂中の炭素前駆体有機化合物(A)を繊維状に引き伸ばすことで製造する。

#### 【0023】

(炭素繊維前駆体(B)に含まれる炭素前駆体有機化合物(A)を安定化処理し炭素繊維安定化前駆体(C)を製造する工程)

本発明の第二の工程では、炭素繊維前駆体中に含まれる炭素前駆体有機化合物(A)を安定化処理した炭素繊維安定化前駆体(C)を得る。炭素前駆体有機化合物(A)の安定化は炭素化もしくは黒鉛化された極細炭素繊維を得るために必要な工程であり、これを実施せず次工程である熱可塑性樹脂の除去を行った場合、炭素前駆体有機化合物(A)が熱分解したり融着したりするなどの問題が生じる。安定化の方法としては酸素などのガス気流処理、酸性水溶液などの溶液処理など公知の方法で行う事ができるが、生産性の面からガス気流下での不融化が好ましい。使用するガス成分としては上記熱可塑性樹脂への浸透性および炭素前駆体有機化合物(A)への吸着性の点から、また炭素前駆体有機化合物(A)を低温で速やかに不融化させうという点から酸素および／または沃素ガスを含む混合ガスである事が好ましい。ガス気流下での不融化の具体的な方法としては、温

度50〜250℃、好ましくは80〜220℃で、5時間以下、好ましくは2時間以下で所望のガス雰囲気中で処理する事が好ましい。また上記不融化により炭素繊維前駆体(B)中に含まれる炭素前駆体有機化合物(A)の軟化点は著しく上昇するが、所望の極細炭素繊維を得るという目的から軟化点が400℃以上となる事が好ましく、500℃以上である事がさらに好ましい。

#### 【0024】

(炭素繊維安定化前駆体(C)に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程)

本発明の第三の工程は炭素繊維安定化前駆体(C)に含まれる熱可塑性樹脂を熱分解もしくは溶媒により溶解除去するものであり、具体的には炭素繊維安定化前駆体(C)中に含まれる熱可塑性樹脂を除去し、安定化された炭素繊維安定化前駆体(C)のみを分離するものである。熱可塑性樹脂の除去は熱分解もしくは溶媒による溶解により達成され、いずれの方法を取るかは使用する熱可塑性樹脂により決まる。熱分解の条件としては使用される熱可塑性樹脂によって異なるが、酸素を含むガス雰囲気中で400℃以上、このましくは500℃以上で処理する事が好ましい。また溶媒溶解の条件としても使用される熱可塑性樹脂によって異なり、より溶解性の高い溶媒を使用する事が好ましい。例えばポリカーボネートにおいては塩化メチレンやテトラヒドロフランであり、ポリエチレンにおいてはデカリンやトルエンである。

#### 【0025】

(熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体(D)を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程)

本発明の第四の工程は安定化処理された炭素繊維安定化前駆体(C)を不活性ガス雰囲気中で炭素化もしくは黒鉛化し極細炭素繊維を製造するものである。本発明において安定化された炭素繊維安定化前駆体(C)は不活性ガス雰囲気下での高温処理により炭素化もしくは黒鉛化し、所望の極細炭素繊維を得ることができる。得られる極細炭素繊維の繊維径としては0.001 $\mu$ m〜5 $\mu$ mであり、0.001 $\mu$ m〜1 $\mu$ mである事が好ましい。安定化された炭素繊維安定化前駆体(C)の炭素化もしくは黒鉛化は公知の方法で行う事ができる。使用される不活性ガスとしては窒素、アルゴン等があげられ、温度は500℃〜3000℃、好

しくは  $8.0 \times 10^2 \sim 2.6 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}$  である。

#### 【0026】

##### (炭素繊維)

本方法により繊維径  $0.001 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$  の炭素繊維が得られる。フェノール樹脂とポリエチレンの複合繊維から得られる極細炭素繊維は、フェノール樹脂が非晶であるため、得られる極細炭素繊維も非晶となり強度、弾性率ともにいずれも低いものであった。ところが、本方法で得られる炭素繊維は、繊維軸方向に分子鎖が極度に配向しており、フェノール樹脂とポリエチレンの複合繊維から得られる極細炭素繊維に比べ高強度、高弾性率となる。また、気相法で得られる炭素繊維に比べ分岐構造が少ないため、従来よりも少量の添加でポリマー等の補強を行なうことが可能となる。

#### 【0027】

##### 【発明の効果】

本発明によれば熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物 (A) からなる樹脂組成物を、フィルム状に成型加工、その後炭素前駆体有機化合物 (A) の安定化、熱可塑性樹脂の除去、安定化された炭素前駆体有機化合物 (A) の炭素化もしくは黒鉛化を行うことにより、繊維径  $0.001 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$  の極細炭素繊維を安価にかつ効率的に製造する方法を提供する事ができる。本方法を実施することで、従来法では得られなかった機械強度に優れる極細炭素繊維を安価にかつ効率的に提供する事ができる。

#### 【0028】

##### 【実施例】

以下に本発明の実施例を述べる。尚、以下に記載される内容により本発明が限定されるものではない。

#### 【0029】

樹脂組成物から炭素繊維前駆体 (B) を含有するフィルム状成型体の製造には、加熱せん断流動観察装置 (ジャパンハイテック (株) 製 CSS-450A) を用いた。また、フィルム状成型体に含まれる炭素繊維前駆体 (B) の観察は同装置を用い実施した。



[0030]

## [実施例1]

熱可塑性樹脂として高密度ポリエチレン（住友化学社製）100重量部と炭素前駆体有機化合物（A）としてメソフェーズピッチAR-HP（三菱ガス化学社製）11.1部を二軸押出機（日本製鋼所TEX-30、L/D=42、バレル温度290℃、窒素気流下）で熔融混練して樹脂組成物を作成した。炭素前駆体有機化合物（A）の熱可塑性樹脂中への分散径は0.1~10 $\mu$ mであった。また、樹脂組成物を300℃で10分保持したが、炭素前駆体有機化合物（A）の凝集は認められず、分散径は0.1~10 $\mu$ mであった。上記樹脂組成物を、300℃に加熱された石英板に挟み750 s<sup>-1</sup>のせん断を1分間付与した後、室温まで急冷して厚さ60 $\mu$ mのフィルム状成型体を作成した。フィルム状成型体に含まれる炭素繊維前駆体（B）の観察を行なったところ、繊維径0.01~5 $\mu$ m、繊維長1~20 $\mu$ mの炭素繊維前駆体（B）が生成していることが確認された。次に、炭素繊維前駆体（B）を含有したフィルム状成型体100重量部とヨウ素5重量部を耐圧ガラス容器に入れ150℃で5時間保持して炭素繊維安定化前駆体（C）を含有したフィルム状成型体を得た。炭素繊維安定化前駆体（C）を含有したフィルム状成型体を徐々に500℃まで昇温して、高密度ポリエチレンの除去を行った。その後窒素雰囲気中で1500℃まで昇温、30分保持し、AR-HPの炭素化を行った。得られた極細炭素繊維の繊維径は0.01 $\mu$ m~5 $\mu$ mの範囲にあり、分岐構造はほとんど認められなかった。



【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 炭素繊維、より好ましくは極細炭素繊維を効率的に製造する方法、および機械物性に優れる繊維径  $0.001\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$  の極細炭素繊維を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂 100重量部と炭素前駆体有機化合物 (A) 1～50重量部との樹脂組成物から、1) フィルム状成型体の炭素繊維前駆体 (B) 製造する工程、2) 次いで、炭素繊維前駆体 (B) に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化处理し炭素繊維安定化前駆体 (C) を製造する工程、3) 次いで、炭素繊維安定化前駆体 (C) に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程、4) 次いで、熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体 (D) を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程からなる炭素繊維の製造方法。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏 名

帝人株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**